

PCT/EP 99 / 09 005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 28 DEC 1999

WIPO

PCT

ESU

Bescheinigung

Die Firma Wella AG in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mittel und Verfahren zur Färbung von Fasern"

am 16. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol A 61 K 7/13 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 12. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 33 313.0

einmayr

Beschreibung

Mittel und Verfahren zur Färbung von Fasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern (z.B. Seide, Wolle und Haaren, insbesondere menschlichen Haaren), das eine Kombination aus einem Enamin der Formel (I) oder (II) und Carbonylverbindungen enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt.

Oxidationshaarfarben eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden.

Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe wie z. B. die Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es - zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen.

Direktziehende Farbstoffe, insbesondere Nitrofarbstoffe, werden ebenfalls häufig in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Es ist bekannt, daß oxidativ im Haar erzeugte farbige Polymere im allgemeinen sehr haltbar gegen äußere Einflüsse wie Wasser, Shampoo oder Licht sind. Je nach Färbetechnik sind sie so fest verankert, daß sie bis zum nächsten Haarschnitt im Haar verbleiben. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid - insbesondere im alkalischen Milieu - wirkt sich allerdings nachteilig auf die Haarstruktur aus.

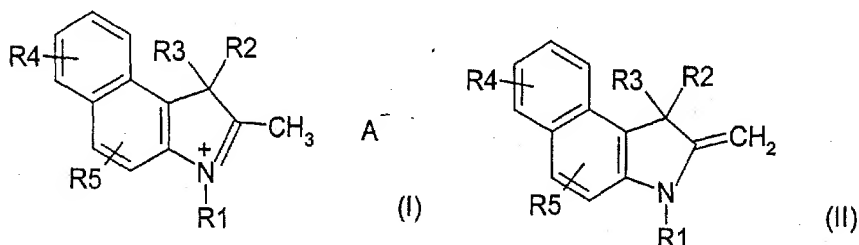
Aus der DE-OS 197 45 292 ist die Verwendung einer Kombination von Malonaldehydderivaten, wie zum Beispiel Malonaldehyd-bis-dialkylacetalen, und Aminen oder CH-aciden Verbindungen zur Färbung von Haaren ohne Zusatz von Oxidationsmitteln bekannt.

Es besteht jedoch weiterhin ein großer Bedarf für Färbemittel, die unter milden Bedingungen sowohl intensive als auch schonende Färbungen mit einer breiten Nuancenpalette ermöglichen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß diese Aufgabe in hervorragender Weise durch die Verwendung einer Kombination von bestimmten Enaminen mit Carbonylverbindungen in hervorragender Weise gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide und Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, das durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, wobei die eine Komponente

(Komponente (b)) mindestens eine Carbonylverbindung, insbesondere eine Aldehydverbindung, enthält und die andere Komponente (Komponente (a)) eine Verbindung der Formel (I) oder (II) enthält,



in der R1, R2 und R3 unabhängig voneinander gleich einer C1-C3-Alkylgruppe, C1-C3-Alkoxyalkylgruppe oder C1-C3-Hydroxyalkylgruppe ist; R4 und R5 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einem Halogenatom, einer Aminogruppe oder einer Dimethylaminogruppe ist und A⁻ das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, beispielsweise ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Monomethylsulfat oder Iodid, ist.

Bevorzugte Verbindung der Formel (I) oder (II) ist das 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-Salz der Formel (I).

Als Carbonylverbindung der Komponente (b) sind insbesondere zu nennen: Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd), 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd, 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd,

4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidiny)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2-aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3-carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-bebzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylaminobenzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarboxaldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

Die Verbindung der Formel (I) oder (II) und die Carbonylverbindung werden bis kurz vor der Anwendung voneinander getrennt aufbewahrt. Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht in der Regel aus einer Mischung der Komponenten (a) und (b), nämlich einer Farbträgermasse, welche die Verbindungen der Formel (I) oder (II) und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält, und einer weiteren Farbträgermasse, welche die Carbonylverbindung und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält. Diese beiden Komponenten werden unmittelbar vor der

Anwendung zu einem gebrauchsfertigen Färbemittel vermischt und sodann auf die zu färbende Faser aufgetragen.

Die Verbindungen der Formel (I) oder (II) und die Carbonylverbindungen sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (a) bzw. Komponente (b)) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem durch Vermischen der Komponenten (a) und (b) erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel die Verbindung der Formel der Formel (I) oder (II) und die Carbonylverbindung jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten ist.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel gegebenenfalls zusätzlich direktziehende Farbstoffe enthalten, beispielsweise 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-

[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-
 amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol,
 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-
 hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13),
 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol,
 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3),
 4-[(2-Hydroxyethyl)methylamino]-1-(methylamino)-2-nitrobenzol,
 1-Amino-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol,
 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-[(prop-2-en-1-
 yl)amino]-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-
 nitrophenol 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC
 Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-
 nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxy-
 propyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-
 dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxy-
 ethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure,
 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-
 nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-
 nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-[(2-hydroxyethyl)-
 amino]-2-nitropyridin, 3-Amino-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin, 3-
 Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-6-
 (methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin,
 6-(Ethylamino)-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitropyridin,
 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-
 benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-
 nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-
 amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-
 nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol,

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-[(2-aminoethyl)amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethylbenzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-[(2-hydroxyethyl)amino]-1-nitrobenzol, 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015;

Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]-carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di(4-(dimethylamino)phenyl)iminomethan-hydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse

Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-[(4-(Acetylamino)phenyl)azo]-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-[(4-Amino-3-sulfophenyl)azo]benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51),

N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethyl-ethan ammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[[4-(Phenylazo)phenyl]azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[[2-sulfo-4-methylphenyl]amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-

phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetyl-amino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), 4-[(5-[(2-Hydroxy-ethyl)amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl]imino)-4,5-dihydro-5-[(2-hydroxy-ethyl)imino)-1-methyl-1H-pyrazol-monosulfat, 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6) und 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000).

Die direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente (a) und der Komponente (b) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in dem durch Vermischen der Komponenten (a) und (b) erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Komponente (a) und die Komponente (b) liegen vorzugsweise, ebenso wie das gebrauchsfertige Färbemittel, unabhängig voneinander jeweils in Form einer Lösung, insbesondere einer wässrigen oder wässrig-

alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vor.

Die Komponente (a) und die Komponente (b) können alle für derartige Zubereitungen übliche und bekannte Stoffe enthalten, zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothersäure und Betain. Die vorgenannten Stoffe werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (a) beziehungsweise die Komponente (b)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (a) beziehungsweise die Komponente (b)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (a) beziehungsweise die Komponente (b)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels stellt sich bei der Mischung der Verbindungen der Formel (I) oder (II) enthaltenden -eher basischen- Komponente (b) mit der die Carbonylverbindung enthaltenden -eher sauren- Komponente (a) ein. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels stellt sich durch Vermischen der die Verbindung der Formel (I) oder (II) enthaltenden -vorzugsweise basischen- Komponente (a) mit der die Carbonylverbindung enthaltenden - vorzugsweise sauren - Komponente (b) ein, und beträgt etwa 3 bis 11, vorzugsweise 5 bis 11. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzen die Komponente (a) und/oder die gebrauchsfertige Zubereitung einen alkalischen pH-Wert von 6 bis 11, wobei der alkalische pH-Wert der Komponente (a) gegebenenfalls erst kurz vor dem Vermischen mit der Komponente (b) durch Zusatz einer alkalischen Komponente (c) eingestellt werden kann.

Zur Einstellung des für die Färbung geeigneten pH-Wertes können alkalisierende Mittel wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali-oder Erdalkalicarbonate, Ammoniumcarbonate und insbesondere Ammoniumhydroxid, oder Säuren wie Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Borsäure, verwendet werden.

Die beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Anwendung vermischt und auf die Faser, vorzugsweise menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Die Verbindungen der Formel (I) oder (II) und die Carbonylverbindung werden in dem gebrauchsfertigen Färbemittel im allgemeinen in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt. Je nach gewünschtem Farbton können ein einziges oder die Verbindungen der Formel (I) oder (II) mit einer oder mehreren Carbonylverbindungen vermischt werden, wodurch ein breites Spektrum an verschiedenen Nuancen erzeugt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben eine hervorragende Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, aber ebenso von Wolle oder Seide, in gelben bis blauvioletten Farbtönen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiele 1.1 bis 1.7: Haarfärbemittel

Verbindung der Formel (I) oder (II) enthaltende Komponente (a)

Verbindung der Formel (I) oder (II)	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure	0,30 g
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 85 % des Ethanols und 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird Verbindung (I) oder (II), mit dem restlichen Wasser und Alkohol und mit 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wäßriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente (b)

Aldehydverbindung	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
direktziehender Farbstoff	Mengenangaben gemäß Tabelle 1
Cetylstearylalkohol	12,00 g
Laurylethersulfat 28 %ig	10,00 g
Ethanol	23,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,0 g

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 85 % des Ethanols und 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird die Aldehydverbindung sowie ggfs. die direktziehenden Farbstoffe, mit dem restlichen Wasser und Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wäßriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der Komponente (a) werden mit 5 g der Komponente (b) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf eine Haarsträhne

aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle: Färbe-Resultate

Nr.	a) Verbindung (I) enthaltende Komponente (a) b) Aldehydhaltige Komponente (b)	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte		
			L	a	b
1.1	in (a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-	rosarot	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
	benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g		Nach dem Färben: +47,43;	+50,09;	+3,75
	in (b) 4-Hydroxy-3-methoxy-				
	benzaldehyd 1,76 g				
1.2	in (a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-	orange	unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
	benz[e]indolinium-bromid 3,51 g		Nach dem Färben: +60,27;	+53,71;	+43,96
	in (b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g				
	in (a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-		unbehandelte Haare: +83,30;	-0,48;	+10,40
1.3	benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g	gelb	Nach dem Färben: +68,20;	+22,52;	+57,04
	in (b) 3-Hydroxy-4-methoxy-				
	benzaldehyd 1,76 g				

Tabelle: (Fortsetzung)

Nr.	a) Verbindung (I) enthaltende Komponente (a)	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte		
			L	a	b
b) Aldehydhaltige Komponente (b)					
1.4	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]- indolinium-methylsulfat 3,86 g	rosa	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	in b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd 1,72 g		Nach dem Färben: +52,30; +47,22; -7,93		
1.5	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-bromid 3,51 g	weinrot	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	in b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 1,59 g		Nach dem Färben: +32,40; +37,51; +1,86		
1.6	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-jodid 4,05 g	blau-violett	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	in b) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy- benzaldehyd 2,10 g		Nach dem Färben: +36,10; +32,89; -17,69		

Tabelle: (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung (I) enthaltende Komponente (a)	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte		
			L	a	b
	b) Aldehydhaltige Komponente (b)				
1.7	in (a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g	petrol	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	in (b) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd		Nach dem Färben: +21,51; +11,82; -6,08		
	Monohydrat 1,98 g				
1.8	in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium chlorid 3,00 g	violett	unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40		
	in b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd		Nach dem Färben: +21,43; +11,30; -6,36		
	0,80 g;				
	3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd				
	0,88 g;				
	1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4- [di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol				
	(HC Blue No. 2) 2,00 g				

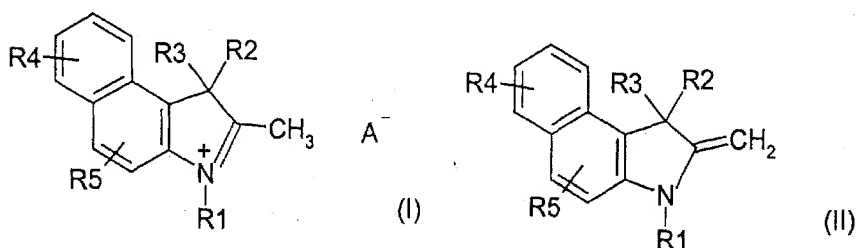
Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung von Fasern, das durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, wobei die eine Komponente (Komponente (b)) mindestens eine Carbonylverbindung, enthält und die andere Komponente (Komponente (a)) eine Verbindung der Formel (I) oder (II) enthält,



in der R1, R2 und R3 unabhängig voneinander gleich einer C1-C3-Alkylgruppe, C1-C3-Alkoxyalkylgruppe oder C1-C3-Hydroxyalkylgruppe ist; R4 und R5 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einem Halogenatom, einer Aminogruppe oder einer Dimethylaminogruppe ist und A⁻ das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, beispielsweise ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Monomethylsulfat oder Iodid, ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd), 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd, 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd,

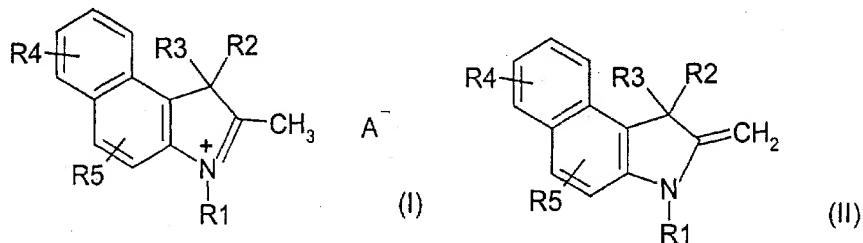
3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidinyl)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2-aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3-carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-bebzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylaminobenzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophenedicarboxaldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) oder (II) in der Komponente (a) in einer Menge von 0,02 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung in der Komponente (b) in einer Menge von 0,02 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) oder (II) und die Carbonylverbindung in dem gebrauchsfertigen Mittel jeweils in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Vermischen der Komponenten (a) und (b) erhaltene gebrauchsfertige Zubereitung einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich direktziehende Farbstoffe enthält.
8. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 auf das Haar aufträgt, für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C auf die Fasern einwirken läßt, sodann das Haar mit Wasser spült und anschließend trocknet.
9. Verfahren zum Färben von Haaren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) oder (II) und die Carbonylverbindung in einem äquimolaren Verhältnis eingesetzt werden.

Zusammenfassung

Mittel zur Färbung von Fasern, das durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, wobei die eine Komponente (Komponente (b)) mindestens eine Carbonylverbindung, enthält und die andere Komponente (Komponente (a)) eine Verbindung der Formel (I) oder (II) enthält,



in der R1, R2 und R3 unabhängig voneinander gleich einer C1-C3-Alkylgruppe, C1-C3-Alkoxyalkylgruppe oder C1-C3-Hydroxyalkylgruppe ist; R4 und R5 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einem Halogenatom, einer Aminogruppe oder einer Dimethylaminogruppe ist und A⁻ das Anion einer anorganischen oder organischen Säure, beispielsweise ein Chlorid, Bromid, Sulfat, Monomethylsulfat oder Iodid, ist; sowie Verfahren zum Färben von Fasern.

